

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-181069

(P2000-181069A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/075	5 1 1	G 0 3 F 7/075	5 1 1
C 0 8 K 5/14		C 0 8 K 5/14	
C 0 8 L 83/16		C 0 8 L 83/16	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z
7/039		7/039	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-283106

(22) 出願日 平成11年10月4日 (1999. 10. 4)

(31) 優先権主張番号 特願平10-282697

(32) 優先日 平成10年10月5日 (1998. 10. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿

プライムスクエアタワー

(72) 発明者 長原 達郎

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 松尾 英樹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性ポリシラザン組成物及びパターン化されたポリシラザン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ポジ型レジストとして使用することができる感光性ポリシラザン組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリシラザン、特にポリメチルシラザン又はポリフェニルシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物。

【請求項 2】 ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性ポリシラザン組成物、特に光による微細パターンニング加工が可能な膜を形成する光分解性ポリシラザン組成物、並びにこのような組成物を用いてパターン化されたポリシラザン膜及び絶縁膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの製作工程にフォトレジストが用いられることは周知である。フォトレジストには、光照射により現像液に溶けにくくなるネガ型と、逆に光照射により現像液に溶けやすくなるポジ型とがある。このようなフォトレジストには多くの高度な特性が要求されている。特に、微細化の一途をたどっている半導体デバイスの加工は、それに用いられるフォトレジストにも高い解像度を要求している。一般に、ネガ型に比べてポジ型の方が高い解像度を達成することができる。また、半導体デバイスの微細パターンニング加工にはドライエッチング法が用いられることが多く、フォトレジストには酸素プラズマに耐えること（耐酸素プラズマ性）も要求される。フォトレジスト材料としては、一般にアクリル系ポリマーをはじめ多種多様な有機材料が用いられている。フォトレジストは、パターンニング加工（エッチング処理）の完了後に酸素プラズマによるアッシング（灰化処理）及び／または適当な溶媒によって除去される。

【0003】一方、半導体デバイスや液晶表示装置の製作においては、層間絶縁膜をはじめ様々な要素がパターンニング加工されている。このような要素は、一般に半導体デバイス等の製造工程（例えば、CVDによる配線蒸着工程）において400℃を超える高温に晒される。従って、有機材料では耐熱性が不十分であり、無機材料の使用が望まれる。特に、パターン化されたシリカ系セラミックス膜は、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性、等にも優れた被膜として半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板、等に有用であることが知られている。例えば、特開平5-8373号公報に、基板上にポリシラザンを含む塗布液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に酸化雰囲気下で紫外線をパターン状に照射して紫外線露光部分を硬化させた後、紫外線未露光部分を除去することによりセラミックス膜パターンを形成する方法が記載されている。上記のセラミックス膜

パターンは、光照射部分が硬化して残留するのでネガ型のフォトレジストであることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、半導体デバイス等の加工は微細化の一途をたどっている。このため、レジストのタイプとしては解像度の高いポジ型であって耐酸素プラズマ性の高い材料が望まれる。また、パターンニングした被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、上記の微細化に伴う要件の他、層間絶縁膜として要求される高耐熱性、低誘電率、透明性、等にも優れた材料が望まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、ポリシラザンに光酸発生剤を添加すると、意外にも光の照射によりポリシラザンが分解し、その後の現像により光照射部分が除去されてパターン化されたポリシラザン膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明によると、

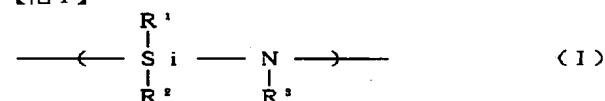
10 【1】ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物、及び

【2】ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法が提供される。本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

【3】前記ポリシラザンが主として下記一般式（I）：

【0007】

30 【化1】



【0008】（上式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。）で表される骨格を含む数平均分子量100～50,000のポリシラザン又はその変性物であることを特徴とする、【1】項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

【4】前記ポリシラザンが主として下記一般式（II）：

（上式中、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、ここでnは任意の整数である。）で表される骨格を含む数平均分子量100～10

0, 000のポリシラザンであることを特徴とする、

〔1〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔5〕前記式(II)中、 R^4 がメチル基又はフェニル基であり且つ R^5 が水素であることを特徴とする、〔4〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔6〕前記ポリシラザンの変性物が、主たる繰返し単位として $-(RSiN_3)-$ 、 $-(RSiN_2O)-$ 、 $-(RSiNO_2)-$ 及び $-(RSiO_3)-$ 〔式中、 R はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である〕を含む数平均分子量300~100,000のポリオルガノシロキサザンであることを特徴とする、〔3〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

【0009】〔7〕前記光酸発生剤が過酸化物であることを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕~〔6〕項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔8〕前記過酸化物が t -ブチルペルオキシベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ(t -ブチルペルオキシシカルボニル)ベンゾフェノン、または α , α' -ビス(t -ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンであることを特徴とする、〔7〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔9〕さらに増感色素を含むことを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕~〔8〕項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔10〕前記増感色素がクマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体並びにチオピリリウム塩の中から選ばれたことを特徴とする、〔9〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔11〕さらに酸化触媒を含むことを特徴とする、

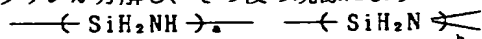
〔9〕又は〔10〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔12〕前記酸化触媒がプロピオン酸パラジウムであることを特徴とする、〔11〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

【0010】〔13〕前記溶解除去工程を弱アルカリ水溶液を用いて行うことを特徴とする、〔2〕項に記載の方法。

〔14〕〔2〕項に記載の方法により形成されたパターン化されたポリシラザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法。

【0011】本発明によると、ポリシラザンに光酸発生剤を添加することにより、光をパターン状に照射することによりポリシラザンが分解し、その後の現像によりパ*



【0016】の化学式で表わすことができる。ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を以下に示す。

*ターン化されたポリシラザン膜が得られる。パターン化されたポリシラザン膜は、そのままフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも有機材料系のレジストよりも耐酸素プラズマ性が高くなる。特に、本発明によるポリシラザン膜は、耐酸素プラズマ性が高いため、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。また、本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカセラミックス被膜が得られる。

【0012】本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を含めることにより、高圧水銀灯などの安価な光源を用いたポジ型パターンニングが可能となる。さらに、増感色素を含む本発明の組成物に酸化触媒を含めることにより、パターンニング後の被膜焼成時に当該増感色素を分解させることができ、液晶表示装置などの層間絶縁膜として有用な透明なシリカ系セラミックス被膜が得られ

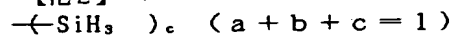
る。また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れたパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを製作することができる。

【0013】以下、本発明について詳しく説明する。本発明で用いるポリシラザンは、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。用いるポリシラザンには、鎖状、環状又は架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

【0014】用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。得られる膜の硬度や緻密性の点からはペルヒドロポリシラザンが好ましく、可撓性の点ではオルガノポリシラザンが好ましい。これらポリシラザンの選択は、当業者であれば用途に合わせて適宜行うことができる。上記一般式(1)で R^1 、 R^2 及び R^3 に水素原子を有するものは、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造法は、例えば特公昭63-16325号公報、D. Seyfert らCommunication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983. に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、

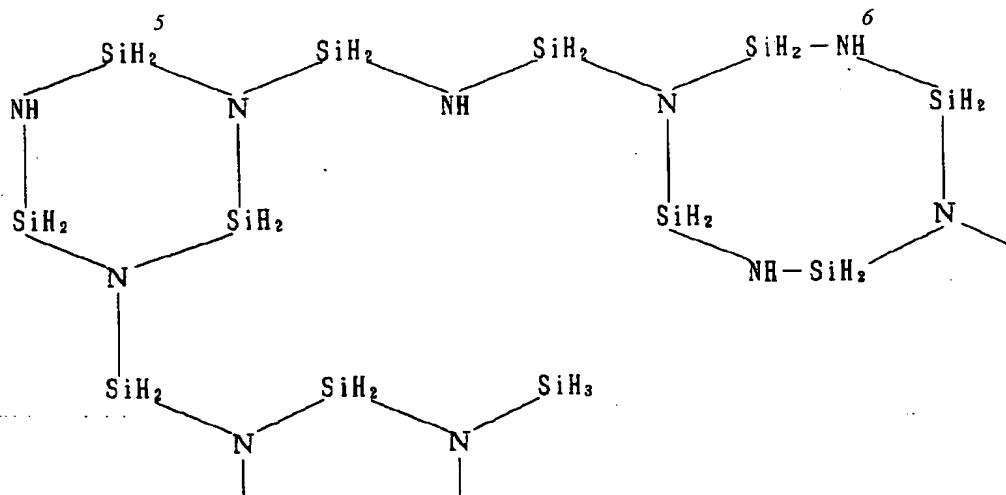
【0015】

〔化2〕



【0017】

〔化3〕

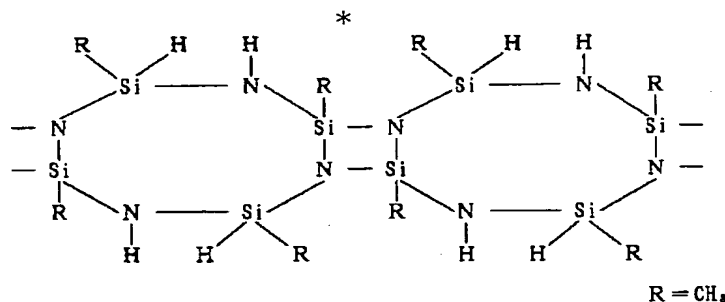


【0018】一般式(1)で R^1 及び R^2 に水素原子、 R^3 にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. SeyferthらPolym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰り返し単位が—(SiH₂NCH₃)—の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。一般式(1)で R^1 及び R^3 に水素原子、 R^2 に有機基を有するポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの製造方法は、D. SeyferthらPolym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)、特開昭61-89230号公報、同62-156135号公報に報告されている。これらの方法により得られるポリシラザンには、—(R^2 SiHNH)—を繰り返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するものや(R^3 SiHNH)_x[(R^2 SiH)_{1.5}N]_{1-x}(0.4 < x < 1)の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

*【0019】一般式(1)で R^1 に水素原子、 R^2 及び R^3 に有機基を有するポリシラザン、また R^1 及び R^2 に有機基、 R^3 に水素原子を有するものは、—(R^1 R²SiNR³)—を繰り返し単位として、主に重合度が3~5の環状構造を有している。用いるポリシラザンは、上記一般式(1)で表わされる単位からなる主骨格を有するが、一般式(1)で表わされる単位は、上記にも明らかなように環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端は R^1 、 R^2 、 R^3 と同様の基又は水素であることができる。ポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの中には、D. SeyferthらCommunication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984. が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を下記に示す。

【0020】

【化4】

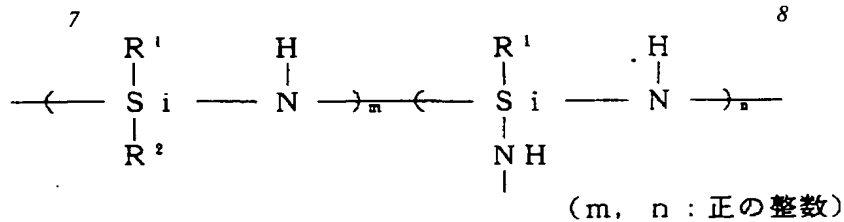


【0021】また、特開昭49-69717号公報に報告されている様な R^1 SiX₃(X:ハロゲン)のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン(R^1 Si(NH)_x)、あるいは R^1 SiX₃及び R^2 SiX₂の共アンモニア分解によって得られる下

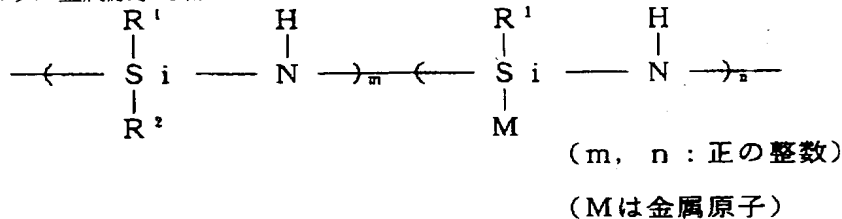
記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。

【0022】

【化5】



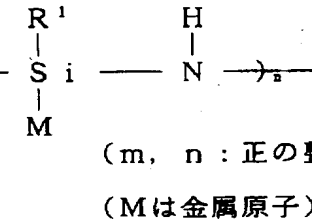
【0023】また、ポリシラザン変性物として、例えば下記の構造（式中、側鎖の金属原子であるMは架橋をなしていてもよい）のように金属原子を含むポリメタロシ*



*ラザンも出発材料として用いることができる。

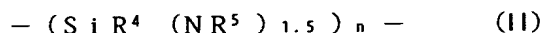
【0024】

【化6】



【0025】その他、特開昭62-195024号公報に報告されているような繰り返し単位が〔(SiH₂)_n(NH)_m〕及び〔(SiH₂)_rO〕（これら式中、n、m、rはそれぞれ1、2又は3である）で表されるポリシロキサザン、特開平2-84437号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭63-81122号、同63-191832号、特開平2-77427号公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン、特開平1-138108号、同1-138107号、同1-203429号、同1-203430号、同4-63833号、同3-320167号公報に報告されているような分子量を増加させたり（上記公報の前4者）、耐加水分解性を向上させた（後2者）、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平2-175726号、同5-86200号、同5-331293号、同3-31326号公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合ポリシラザン、特開平5-238827号、同6-122852号、同6-299188号、同6-306329号、同6-240208号、同7-196986号公報に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒化合物を付加又は添加したプラスチックやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【0026】本発明において特に好適なポリシラザンは主として下記一般式(II)：



（上式中、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又

はアルコキシ基を表し、ここでnは任意の整数である。）で表される骨格を含む数平均分子量100~1000、000、好ましくは300~1000のポリシラザンである。最も好適なポリシラザンは、式(II)中、R⁴がメチル基であり且つR⁵が水素であるポリメチルシラザン又は、式(II)中、R⁴がフェニル基であり且つR⁵が水素であるポリフェニルシラザンである。このようなポリシラザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料にR⁴SiCl₃を使用することにより容易に得られる。すなわち、ポリメチルシラザンはCH₃SiCl₃から、ポリフェニルシラザンはC₆H₅SiCl₃から、それぞれ得られる。ポリシラザンを合成する際のアンモノリシスについては、例えば本出願人による特公昭63-16325号公報を参照されたい。

【0027】本発明において好適なポリシラザン変性物として、主たる繰り返し単位として-(RSiN₃)-、-(RSiN₂O)-、-(RSiNO₂)-及び-(RSiO₃)-〔式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である〕を含む数平均分子量300~1000、000のポリオルガノシロキサザンが挙げられる。このようなポリオルガノシロキサザンは、一般式R_nSiX_{4-n}〔式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基であり、Xはハロゲン原子であり、そしてnは1又は2である〕で示される有機ハロシランを、アンモニア及び水と反応させることにより製造することができる。このようなポリオルガノシロキサザンは、高温で処理した場合でも低い誘電率を示す焼成膜を得ることができるので、特に層間絶縁膜の前駆体として有用である。また、ポリオルガノシロキサザンの場合、主鎖に含まれる酸素含有量を変化させることにより焼成膜の比誘電率を制御でき、所望の比誘電率を容易に

得ることができるという利点もある。このようなポリオルガノシロキサゼン及びその製造方法の詳細については、本出願人による特願平10-528633号明細書を参照されたい。

【0028】本発明による感光性ポリシラザン組成物は光酸発生剤を含む。光酸発生剤は、その固有の感光波長域にある光の照射により直接的に又は、増感色素を使用する場合にはその増感色素が励起される波長域にある光の照射により間接的に、励起状態にされる。励起状態となった光酸発生剤によりポリシラザンのSi-N結合が開裂し、ダングリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール(Si-OH)結合が生成するものと考えられる。シラノールは後述の現像液に可溶であるため、感光性ポリシラザン組成物の塗膜の光照射部分のみが溶解除去され、ポジ型のパターンニングが達成される。

【0029】当該光酸発生剤は過酸化物であることができる。過酸化物系の光酸発生剤の具体例として、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、t-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1, 1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロドデカン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、n-ブチル 4, 4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ヘキシルヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、イソブチルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシ

ジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノイルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルオキシ 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-(m-トルオイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシ-m-トルオイルベンゾエート、ビス(t-ブチルペルオキシ)イソフタレート、t-ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、t-ブチルトリメチルシリルペルオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、1, 3-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゼン、等が挙げられる。

【0030】当該光酸発生剤は、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はニトロベンジルエステルであることもできる。ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル系の光酸発生剤の具体例として、1, 2-ナフトキノ- (2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノ- (2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソナフタレン-1-スルホン酸との(モノ~トリ)エステル、2, 3, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソナフタレン-1-スルホン酸との(モノ~トリ)エステル、等が挙げられる。ニトロベンジルエステル系の光酸発生剤の具体例として、ニトロベンジルトシレート、ジニトロ

ベンジルトリシレート、ニトロベンジルクロライド、ジニトロベンジルクロライド、ニトロベンジルブロミド、ジニトロベンジルブロミド、ニトロベンジリアセテート、ジニトロベンジリアセテート、ニトロベンジルトリクロロアセテート、ニトロベンジルトリフルオロアセテート、等が挙げられる。その他の光酸発生剤としてベンゾイントシレートも有用である。必要に応じてこれらの光酸発生剤を組み合わせることもできる。

【0031】本発明による感光性ポリシラザン組成物は、上記光酸発生剤を、その種類及び用途に応じ、一般にポリシラザン重量に対して0.05～50重量%の量で含有する。光酸発生剤の含有量が0.05重量%よりも少ないと、分解反応速度が極めて遅くなり、反対に50重量%よりも多くなると、ポリシラザン由来の特徴である緻密な膜が得難くなる。光酸発生剤は、ポリシラザン重量に対して0.1～20重量%、より好ましくは1～20重量%の量で含まれることが好ましい。

【0032】本発明による感光性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光酸発生剤を添加することにより行われる。光酸発生剤を均一に混合することが好ましく、そのためにはポリシラザンと光酸発生剤を十分に攪拌しながら混合することや、それぞれを後述の溶剤に溶かして希釈してから混合することが望ましい。特に、混合に際して光酸発生剤が固体である場合には、これを溶剤に溶かしてから混合することが好ましい。添加時の温度や圧力に特に制限はなく、室温、大気圧下で添加を行うことができる。但し、光酸発生剤が励起されないよう、その添加時から後述の現像工程に至るまでは、使用する光酸発生剤の感光波長を含まない環境下、好ましくは暗所、で作業することが望ましい。

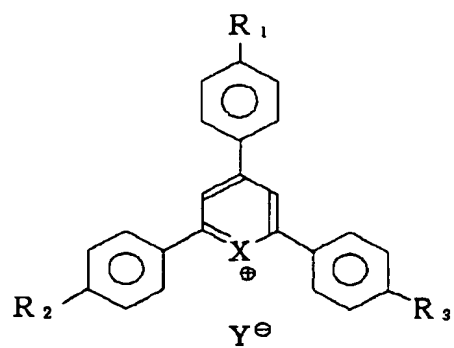
【0033】本発明による感光性ポリシラザン組成物に増感色素を混合すると有利な場合がある。光酸発生剤によっては、例えば3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンのように、それ自体が励起される波長域が約330nmより短いものがある。光照射を、KrF系(248nm)、ArF系(193nm)、等のエキシマレーザーを使用して行う場合には、光酸発生剤が直接励起されるので増感色素

は必要がない。しかしながら、高圧水銀灯(360～430nm)などの安価な光源を用いる場合には、当該波長域で励起される増感色素を組み合わせることにより間接的に光酸発生剤を励起させることができる。このように、増感色素を組み合わせることにより、本発明の感光性ポリシラザン組成物は常用の安価な光源を用いたパターンニングが可能となる。

【0034】本発明の感光性ポリシラザン組成物に使用することができる増感色素として、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩、等、具体的には、p-ビス(o-メチルスチリル)ベンゼン、7-ジメチルアミノ-4-メチルキノロン-2、7-アミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ピリジルメチルヨージド、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-メチルキノリジノ<9, 9a, 1-g h>クマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロキノリジノ<9, 9a, 1-g h>クマリン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシキノリジノ<9, 9a, 1-g h>クマリン、3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピペリジノ<3, 2-g>クマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及びチオピリリウム塩が挙げられる。

【0035】

【化7】



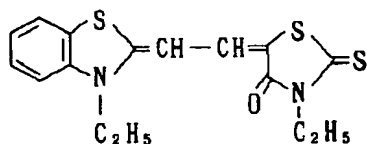
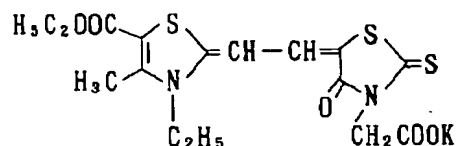
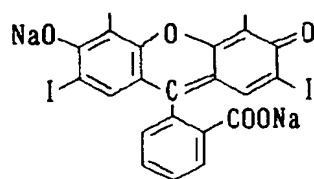
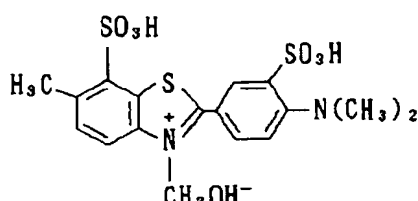
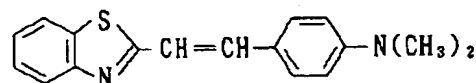
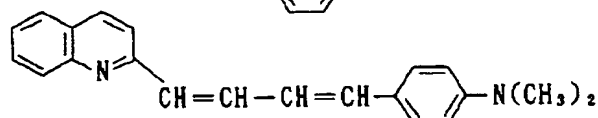
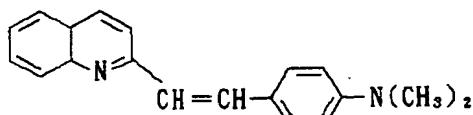
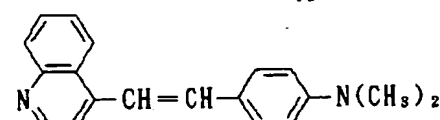
X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	ClO ₄
O	OC ₄ H ₉	H	H	SbF ₆

【0036】さらに別の増感色素の具体例として以下の化合物が挙げられる。

【0037】

【化8】

15



【0038】特に好適な増感色素は、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン及び7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリンである。増感色素を組み合わせる場合、本発明による感光性ポリシラザン組成物中、上記増感色素を、ポリシラザン重量に対して一般に0.05~50重量%、好ましくは1~20重量%の量で含有させればよい。

【0039】本発明による感光性ポリシラザン組成物に増感色素を混合した場合には、得られる被膜が着色することがある。当該組成物をフォトレジストとして使用する場合には、所望のパターニング加工の終了後に当該レジストを除去するので、レジストの着色が問題となることはほとんどない。しかしながら、本発明の組成物を用いてパターニングされた層間絶縁膜を製作する場合など、増感色素を含む被膜をパターニング後に除去するこ

16

となく使用する場合には、焼成後の被膜が可視光に対して透明であることが必要な場合もある。このような場合でも、本発明の組成物に含まれる光酸発生剤が被膜焼成時に増感色素を分解して被膜を透明化することが可能である。さらに、光反応には直接関与しないが、被膜焼成時に増感色素を分解せしめる酸化触媒を本発明の組成物に別途添加することにより、一層透明な被膜を得ることができる。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。酸化触媒を添加する場合、本発明による感光性ポリシラザン組成物中、ポリシラザン重量に対して一般に0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の量で含有させればよい。また、このような酸化触媒を添加することにより、不要な色素を分解し脱色する他、ポリシラザンのセラミックス化を促進することもできる。

【0040】本発明の別の態様として、上記の感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスの作製に適したポリシラザン組成物を得ることができる。本発明による顔料を含有する感光性ポリシラザン組成物から得られるカラーフィルターやブラックマトリックスは、顔料がシリカ系セラミックス中に分散されているため、酸素が遮断され耐熱性（高温での耐酸化性）に優れると共に、顔料自体が導電性であってもカラーフィルターやブラックマトリックスとしては絶縁体となる。また、シリカ系セラミックス膜はアクリルやポリイミドといった一般的な有機膜と比べて硬度が高いので、カラーフィルターやブラックマトリックスの表面での作業性（膜の堆積、配線付け、ボンディング作業）が良好となり、歩留りを高めることができる。さらに、加熱時にセラミックス膜から発生する脱ガス量も一般的な有機膜から発生する脱ガス量よりも非常に少なくなる。

【0041】本発明の感光性ポリシラザン組成物に添加することができる顔料の例として、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄、銅クロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック、等が挙げられる。顔料添加量は、一般にポリシラザン重量に対して0.05~1000重量%、好ましくは10~500重量%である。顔料を使用する場合、本発明による顔料を添加した感光性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒並びに顔料を添加することにより行われる。添加順序は特に問題ではないが、両者を均一に混合することが好ましく、そのためには添加時に十分に攪拌しながら混合することや、光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒を後述の溶剤に溶かし又は分散させて希釈してから混合

することが望ましい。

【0042】 溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテン；*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、*i*-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；*p*-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、等のエーテル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、等のエステル類、等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

【0043】 溶剤の使用量（割合）は、後に採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いるポリシラザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。しかしながら、ポリシラザンの安定性や製造効率を考慮し、ポリシラザン濃度は0.1～50重量%、より好適には0.1～40重量%とすることが好ましい。

【0044】 また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量はポリシラザン1重量部に対し、0.05重量部～10重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2重量部～3重量部の範囲である。本発明の感光性ポリシラザン組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

【0045】 本発明によると、上記感光性ポリシラザン組成物を用いてパターン化されたシリカ系セラミックス膜を形成する方法も提供される。すなわち、本発明の方法は、ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る。

【0046】 本発明による感光性ポリシラザン組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピコート、等の方法を採用し、シリコン基板、ガラス基板、等の適当な基板上で行うことができる。また、基材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。塗膜は必要に応じて1回又は2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。所望の膜厚は用途により異なるが、例えば、フォトレジストの場合には0.05～2μm、層間絶縁膜の場合には0.5～4μm、カラーフィルターやブラックマトリックスの場合には0.3～3μm、等が目安となる。

【0047】 本発明の感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成した後、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、該塗膜をプリベーク（加熱処理）することが好ましい。プリベーク工程は、一般に40～200℃、好ましくは60～120℃の温度で、ホットプレートによる場合には10～180秒間、好ましくは30～90秒間、クリーンオープンによる場合には1～30分間、好ましくは5～15分間、実施することができる。

【0048】 本発明の感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成し、必要に応じてプリベーク処理した後、該塗膜に光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザ、等を使用することができる。照射光としては半導体のような超微細加工を除き、360～430nmの光（高圧水銀灯）を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には430nmの光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。照射光のエネルギーは、光源や所期の膜厚にもよるが、一般に5～4000mj/cm²、好ましくは10～2000mj/cm²とする。このエネルギーが5mj/cm²よりも低いとポリシラザンが十分に分解せず、反対に4000mj/cm²よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0049】 パターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用すればよく、そのようなフォトマスクについては当業者であれば周知である。照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気（大気中）や窒素雰囲気とすればよいが、ポリシラザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0050】 パターン状に照射を受けた感光性ポリシラザン組成物の露光部分では、ポリシラザンのSi-N結合が開裂し、ダングリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール（Si-OH）結合が生成し、ポリシラザンが分解する。このシラ

ノール結合の生成を促進するために、露光後のポリシラザン組成物に水、好ましくは純水を接触させてもよい。照射後の塗膜を現像することにより、感光性ポリシラザン組成物の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン（ポジ型）が形成される。残留するポリシラザンは後述の現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去されるポリシラザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度（解像度）が得られる。

【0051】感光性ポリシラザン組成物の露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液としてアルカリ水溶液を使用することができる。このようなアルカリ水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の水溶液が挙げられる。本発明における現像では、業界標準のアルカリ現像液である約2%のTMAH水溶液を使用すると便利である。現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1～5分、好ましくは0.5～3分である。また、現像処理温度は、一般に20～50℃、好ましくは20～30℃である。

【0052】現像により、感光性ポリシラザン組成物の露光部分が除去され、パターン化が完了する。パターン化されたポリシラザン膜は、そのまま化学耐性の強いフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも耐ドライエッチング性の高いフォトレジストとなる。特に、本発明によるフォトレジストは、耐酸素プラズマ性が高いので、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。本発明によるフォトレジストを保護膜として下層又は基板をエッチングした後、用済みとなったフォトレジストを除去する。本発明のフォトレジストの除去には、上述のポリシラザン溶剤を使用してポリシラザンを溶解除去すればよい。

【0053】本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を層間絶縁膜等として残留させて使用する場合に、長時間放置又は焼成することにより、高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたシリカ系セラミックス被膜に転化させればよい。現像後のポリシラザン膜を放置する場合、一般に周囲雰囲気（大気中、室温）において長時間、例えば、1日以上、放置すればよい。また、焼成する場合に、焼成温度は、用いるポリシラザンの種類や基板、電子部品、等の耐熱性にもよるが、一般に50～1000℃、好ましくは100～1000℃、より好ましくは150℃～450℃とする。焼成時間は、一般に5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、ポリシラザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。このようにして得られたシリカ系セラミックス被膜は、誘電率

5以下、場合によっては誘電率3.3以下、抵抗率 $10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上を示すことができる。

【0054】本発明によると、ポリシラザンを直接フォトリソグラフィ工程でパターンニングできるので、絶縁膜などのセラミックス膜のパターンニング工程で従来のフォトレジストが不要となり、工程の簡略化が図られる。すなわち、従来法では、図1に示したように、（1）基板上に絶縁膜を形成するための塗布／焼成工程、（2）絶縁膜上にレジストを形成するための塗布／プリバーク工程、（3）フォトマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（4）レジストの現像／ポストバーク工程、（5）絶縁膜のエッチング工程及び（6）レジストアッシング工程を要するが、本発明によると、図2に示したように、（1）ポリシラザンを塗布する工程、（2）フォトマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（3）現像工程及び（4）焼成工程を必要とするのみであり、レジスト塗布／プリバーク工程及びレジストアッシング工程を省くことができ、非常に有利である。

【0055】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1

ポリフェニルシラザンの20%酢酸ブチル溶液に光酸発生剤t-ブチルペルオキシベンゾエートをポリフェニルシラザンに対して15重量%添加した。この溶液をシリコンウェハーにスピンコート（回転数1500rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して波長248nmのKrFエキシマレーザー光を 100 mJ/cm^2 照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニングの精度は $0.75 \mu\text{m}$ 以上であった。パターンニング後の塗膜を、さらに乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、ホットプレートにより大気雰囲気中、170℃で10分間加熱処理した。加熱処理後の塗膜の膜厚は $0.45 \mu\text{m}$ であった。このパターンニングされた塗膜を有するシリコンウェハーをアッシャー（酸素プラズマ灰化装置）に入れ、500ミリトル（約66.6Pa）で500W、13.56MHzの高周波電力を投入し、酸素プラズマに10分間晒した。その後、シリコンウェハーを取り出して塗膜の膜厚を測定したところ $0.43 \mu\text{m}$ であり、約96%の残存率を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシラザンがフォトレジストとして有用であることを示すものである。

【0056】実施例2

ポリメチルシラザンの15%酢酸シクロヘキシル溶液に

光酸発生剤3, 3', 4, 4'-テトラ(ｵｰﾌﾞﾁﾙﾍﾞﾙｵｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ) ﾍﾞﾝｿﾌｴﾉﾝをﾎﾘﾒﾁﾙｼﾗｻﾞﾝに対して5重量%添加した。この溶液をシリコンウェハーにスピコート(回転数1500rpm)し、塗膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して波長248nmのKrFエキシマレーザー光を100mJ/cm²照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液(現像液)に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニングの精度は0.75μm以上であった。パターンニング後の塗膜を、さらに乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、ホットプレートにより大気雰囲気中、170℃で10分間加熱処理した。加熱処理後の塗膜の膜厚は0.51μmであった。このパターンニングされた塗膜を有するシリコンウェハーをアッシャーに入れ、500ミリトル(約66.6Pa)で500W、13.56MHzの高周波電力を投入し、酸素プラズマに10分間晒した。その後、シリコンウェハーを取り出して塗膜の膜厚を測定したところ0.48μmであり、約94%の残存率を示した。このことは、本発明による感光性ポリメチルシラザンがフォトレジストとして有用であることを示すものである。

【0057】比較例

アクリル系のポジレジスト(TOK社製:OFPR-800)をシリコンウェハーに塗布し、約2μmの塗膜を形成させた。この膜をホットプレートにより大気雰囲気中、140℃で20分間加熱処理した。このレジスト膜を実施例1と同様にアッシャー内で酸素プラズマに晒したところ、膜はすべて消滅した。

【0058】実施例3

ポリメチルシラザンの15%酢酸シクロヘキシル溶液に光酸発生剤3, 3', 4, 4'-テトラ(ｵｰﾌﾞﾁﾙﾍﾞﾙｵｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ) ﾍﾞﾝｿﾌｴﾉﾝをポリメチルシラザンに対して5重量%添加し、さらに増感色素7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロエチルクマリンをポリメチルシラザンに対して10重量%添加した。この溶液をシリコンウェハーにスピコート(回転数1500rpm)し、塗膜を形成させた。この塗膜を50℃で10分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を50mJ/cm²照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液(現像液)に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニング後の塗膜をホットプレートにより150℃で3分間予備焼成した後、300℃のクリーンオープン内で1時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は0.50μmであった。焼成膜は、抵抗率5×10¹⁴及び誘電率3.

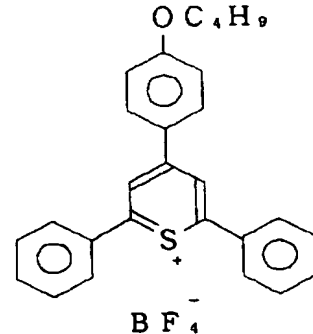
0を示した。また、焼成膜の透過率は、500nmで99.9%、400nmで99.1%を示した。このことは、本発明による感光性ポリメチルシラザンが、高絶縁性、低誘電率、透明性に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

【0059】実施例4

ポリフェニルシラザンの40%ジブチルエーテル溶液に光酸発生剤α, α'-ビス(ｵｰﾌﾞﾁﾙﾍﾞﾙｵｷｼ) ジイソプロピルベンゼンをポリフェニルシラザンに対して10重量%添加し、さらに下式の増感色素チオピリリウム塩をポリフェニルシラザンに対して5重量%添加した。

【0060】

【化9】



【0061】この溶液をシリコンウェハーにスピコート(回転数1500rpm)し、塗膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を50mJ/cm²照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液(現像液)に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニング後の塗膜をホットプレートにより150℃で3分間予備焼成した後、400℃の焼成炉内で1時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は2.5μmであった。焼成膜は、抵抗率7×10¹⁴及び誘電率2.9を示した。また、焼成膜の透過率は、500nmで99%、400nmで96%を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシラザンが、高絶縁性、低誘電率、透明性に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

【0062】実施例5

ポリフェニルシロキサザン(酸素含有率はSiに対して10原子%)の15%ジブチルエーテル溶液に光酸発生剤α, α'-ビス(ｵｰﾌﾞﾁﾙﾍﾞﾙｵｷｼ) ジイソプロピルベンゼンをポリフェニルシロキサザンに対して10重量%添加し、さらに増感色素チオピリリウム塩を5重量%添加した。この溶液をシリコンウェハーにスピコート(回転数1500rpm)し、塗膜を形成させた。この塗膜を80℃で3分間温風乾燥した後、所定のパタ

ーンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を50mJ/cm²照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニング後の塗膜をホットプレートにより170℃で5分間予備焼成した後、400℃の焼成炉内で1時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は0.35μmであった。焼成膜は、抵抗率 5×10^{14} 及び誘電率2.7を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシロキサザンが、高絶縁性、低誘電率に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

【0063】実施例6

ポリメチルシラザンの20%PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート）溶液に、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソナフタレン-1-スルホン酸との（モノ、ジ、トリ混合）エステルをポリメチルシラザンに対して5重量%混合した。この溶液をシリコンウェハーにスピコート（3000rpm）し、塗膜を形成した。この塗膜を90℃で1分間ホットプレート上で乾燥させ、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を40mJ照射した。照射後10分間空气中に放置した後、2.38%TMAH水溶液に1分間浸漬したところ、光照射部が溶解し、フォトマスクに由来するパターンが得られた。この膜を400℃のクリーンオープンで30分焼成した後、SEM観察を行ったところ、最小線幅0.5μmのパターンニングが確認できた。

【0064】

【発明の効果】本発明によると、ポリシラザンに光酸発生剤を添加することにより、光をパターン状に照射することによりポリシラザンが分解し、その後の現像によりパターン化されたポリシラザン膜が得られる。パターン化されたポリシラザン膜は、そのままフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも有機材料系のレジストよりも耐酸素プラズマ性が高くなる。特に、本発明によるポリシラザン膜は、耐酸素プラズマ性が高いため、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。また、本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカ系セラミックス被膜が得られる。本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を含めることにより、高圧水銀灯などの安価な光源を用いたポジ型パターンニングが可能となる。さらに、増感色素を含む本発明の組成物に酸化触媒を含めることにより、パターンニング後の被膜焼成時に当該増感色素を分解させることができ、液晶表示装置などの層間絶縁膜として有用な透明なシリカ系セラミックス被膜が得られる。また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れたパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを製作することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来法による絶縁膜のパターンニング工程を示す概略図である。

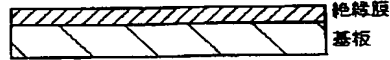
【図2】本発明によるセラミックス膜のパターンニング工程を示す概略図である。

【図1】

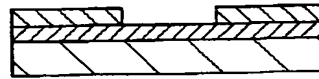
従来法

図

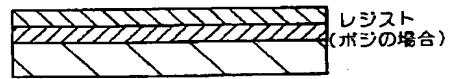
1 絶縁膜形成（塗布／焼成）



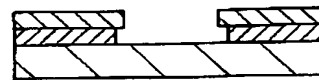
4 レジスト現象／ポストバーク



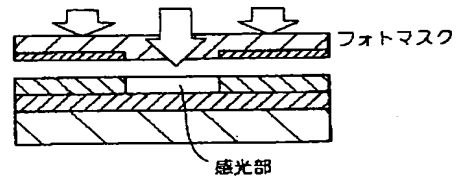
2 レジスト塗布／プリバーク



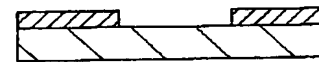
5 絶縁膜エッチング



3 マスクあわせ／露光



6 レジストアッシング

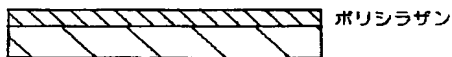


【図2】

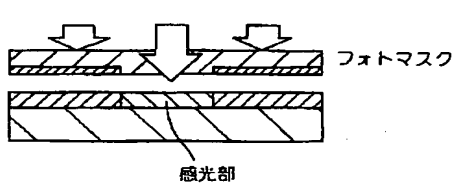
図 2

本発明

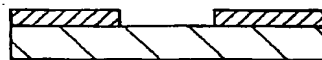
1 ポリシラザン塗布



2 マスクあわせ／露光



3 現象



4 焼成



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72) 発明者 青木 倫子

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山田 一博

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

* NOTICES *

FEB 21 2006

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent.

[Claim 2] The formation approach of the patternized polysilazane film which changes including the process which forms the paint film of the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent, the process which irradiates light in the shape of a pattern at said paint film, and the process which carries out dissolution removal of the part by which said paint film was irradiated.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of forming the polysilazane film and insulator layer which used such a constituent for the photosensitive polysilazane constituent especially the photodegradable polysilazane constituent which can form the film in which detailed patterning processing by light is possible, and the list, and were patternized.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is common knowledge that a photoresist is used for the manufacture process of a semiconductor device. There are a negative mold which stops being able to melt into a developer easily due to an optical exposure, and a positive type which becomes easy to melt into a developer by optical exposure conversely in a photoresist. Many advanced properties are demanded of such a photoresist. Especially processing of the semiconductor device detailed-izing of which is being enhanced is demanding high resolution also of the photoresist used for it. Generally, compared with a negative mold, a positive type can attain high resolution. Moreover, the dry etching method is used for detailed patterning processing of a semiconductor device in many cases, and a photoresist is also required to bear the oxygen plasma (oxygen-proof plasma nature). As a photoresist ingredient, generally an acrylic polymer is begun and a variety of organic materials are used. A photoresist is removed after completion of patterning processing (etching processing) by ashing (ashing processing) and/or the suitable solvent by the oxygen plasma.

[0003] On the other hand, in manufacture of a semiconductor device and a liquid crystal display, patterning processing of various elements is carried out including the interlayer insulation film. Such an element is exposed to the elevated temperature which generally exceeds 400 degrees C in production processes (for example, wiring vacuum evaporation process by CVD), such as a semiconductor device. Therefore, the organic material of thermal resistance is inadequate and use of an inorganic material is desired. It is known that especially the patternized silica system ceramic film is useful to a semiconductor device, a liquid crystal display, a printed circuit board, etc. as a coat excellent in abrasion resistance besides thermal resistance, corrosion resistance, insulation, transparency, etc. For example, after applying the coating liquid containing polysilazane, forming a paint film on a substrate, irradiating ultraviolet rays in the shape of a pattern under an oxidizing atmosphere at this paint film and making JP,5-88373,A harden an ultraviolet-rays exposure part, the approach of forming a ceramic film pattern is indicated by by removing an ultraviolet-rays unexposed part. It can be concluded that the above-mentioned ceramic film pattern is the photoresist of a negative mold since an optical exposure part hardens and remains.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, detailed-izing of processing of a semiconductor device etc. is being enhanced. For this reason, it is a positive type with resolution high as a type of a resist, and a high ingredient of oxygen-proof plasma nature is desired. Moreover, when using it, making the coat which carried out patterning remain as an interlayer insulation film, an ingredient

excellent in the high thermal resistance demanded as an interlayer insulation film besides the requirements accompanying the above-mentioned detailed-izing, a low dielectric constant, transparency, etc. is desired.

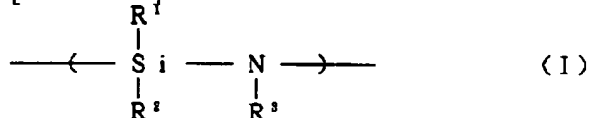
[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly, when the photo-oxide generating agent was added to polysilazane, also unexpectedly, polysilazane decomposed by the exposure of light, and this invention person found out that the polysilazane film which the optical exposure part was removed by subsequent development and patternized was obtained, and reached this invention.

[0006] That is, according to this invention, the formation approach of the patternized polysilazane film which changes including the process which forms the paint film of the photosensitive polysilazane constituent containing [1] polysilazane and a photo-oxide generating agent and the photosensitive polysilazane constituent containing [2] polysilazane and a photo-oxide generating agent, the process which irradiates light in the shape of a pattern at said paint film, and the process which carries out dissolution removal of the part by which said paint film was irradiated is offered. The desirable embodiments of this invention are enumerated below.

[3] Said polysilazane is mainly following general formula (I): [0007].

[Formula 1]



[0008] (-- R1, R2, and R3 express independently the radical whose part linking directly to silicon or nitrogen is carbon, an alkyl silyl radical, an alkylamino radical, or an alkoxy group among an upper type except a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, aryl groups, and these radicals, respectively.) -- photosensitive polysilazane constituent given in [1] term characterized by being the polysilazane or its denaturation object of the number average molecular weight 100-50,000 containing the frame expressed.

[4] Said polysilazane is mainly following general formula (II): $-(\text{SiR}_4^{1.5}(\text{NR}_5))_n-$ (II)

(-- R4 and R5 express independently the radical whose part linking directly to silicon or nitrogen is carbon, an alkyl silyl radical, an alkylamino radical, or an alkoxy group among an upper type except a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, aryl groups, and these radicals, respectively, and n is the integer of arbitration here.) -- photosensitive polysilazane constituent given in [1] term characterized by being polysilazane of the number average molecular weight 100-100,000 containing the frame expressed.

[5] The inside of said formula (II), and R4 It is a methyl group or a phenyl group, and is R5.

Photosensitive polysilazane constituent given in [4] terms characterized by being hydrogen.

The denaturation object of said polysilazane as a main repeat unit [6] $-(\text{RSiN}_3)-$, $-\text{RSiN}_2\text{O}-$, $-(\text{RSiNO}_2)-$, and $-(\text{RSiO}_3)-$ among [type R is a photosensitive polysilazane constituent given in [3] terms characterized by being the polyorgano SHIROKI Southern of the number average molecular weight 300-100,000 containing] which is an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkylamino radical, or an alkyl silyl radical.

[0009] [7] A photosensitive polysilazane constituent given in any 1 term of [1] term characterized by said photo-oxide generating agent being a peroxide, or [- [3]] [6] term.

[8] A photosensitive polysilazane constituent with said peroxide given in - tetrapod (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone, or t-butylperoxy benzoate, 3, 3', 4, and 4'alpha, alpha'[7] characterized by being - screw (t-butylperoxy) diisopropylbenzene term.

[9] Photosensitive polysilazane constituent given in any 1 term of [1] term characterized by including sensitizing dye further, or [- [3]] [8] term.

[10] A photosensitive polysilazane constituent given in [9] terms characterized by choosing said

sensitizing dye as a coumarin, keto coumarins, and those derivative lists from thio pyrylium salt.

[11] Photosensitive polysilazane constituent given in [9] or [10] terms which are characterized by including an oxidation catalyst further.

[12] A photosensitive polysilazane constituent given in [11] terms characterized by said oxidation catalyst being propionic-acid palladium.

[0010] [13] An approach given in [2] terms characterized by performing said dissolution removal process using a weak alkali water solution.

[14] The formation approach of the patternized insulator layer which changes including the process made to convert into a silica system ceramic coat by left or calcinating the patternized polysilazane film which was formed in [2] terms by the approach of a publication in a perimeter ambient atmosphere.

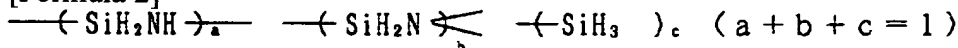
[0011] By adding a photo-oxide generating agent to polysilazane, by irradiating light in the shape of a pattern, polysilazane decomposes and, according to this invention, the polysilazane film patternized by subsequent development is obtained. The patternized polysilazane film can be used as a photoresist as it is. Since the photoresist by this invention is a positive type, its resolution is high, and moreover, enzyme-proof plasma nature becomes high rather than the resist of an organic material system. Since especially the polysilazane film by this invention has high oxygen-proof plasma nature, it is very useful as alternate material of the silicon content resist in the two-layer resist method. Moreover, the patternized silica system ceramic coat excellent in high thermal resistance suitable as an interlayer insulation film, a low dielectric constant, transparency, etc. is obtained by long-duration-leaving it or calcinating the polysilazane film patternized by this invention.

[0012] By including sensitizing dye in the photosensitive polysilazane constituent of this invention, positive type patterning using the cheap light sources, such as a high-pressure mercury-vapor lamp, becomes possible. Furthermore, by including an oxidation catalyst in the constituent of this invention containing sensitizing dye, the sensitizing dye concerned can be made to disassemble at the time of coat baking after patterning, and a transparent silica system ceramic coat useful as interlayer insulation films, such as a liquid crystal display, is obtained. Moreover, by adding a pigment to the photosensitive polysilazane constituent by this invention, it excels in thermal resistance, insulation, and a degree of hardness, and the good color filter and black matrix of pattern precision can be manufactured.

[0013] Hereafter, this invention is explained in detail. The polysilazane used by this invention can also use the mixture of a copolymer with the polymer of polysilazane and others, or polysilazane and other compounds not to mention a polysilazane independent. There is a thing which has the shape of a chain, annular, or the structure of cross linkage, or a thing which has the structure of these plurality in intramolecular at coincidence, and independent [these] or mixture can also be used for the polysilazane to be used.

[0014] Although there is the following as an example of representation of the polysilazane to be used, it is not limited to these. From the degree of hardness of the film obtained, or the point of compactness, perhydro polysilazane is desirable and ORGANO polysilazane is desirable in respect of flexibility. Selection of these polysilazane can be suitably performed according to an application, if it is this contractor. the above-mentioned general formula (I) -- R1 and R2 And R3 what has a hydrogen atom -- perhydro polysilazane -- it is -- the manufacturing method -- for example, JP,63-16325,B and D.Seyferth ** -- Communication of Am.Cer.Soc., C-13, and January 1983. It is reported. Although what is obtained by these approaches is the mixture of the polymer which has various structures, it contains a chain-like part and an annular part in intramolecular fundamentally, and it is [0015].

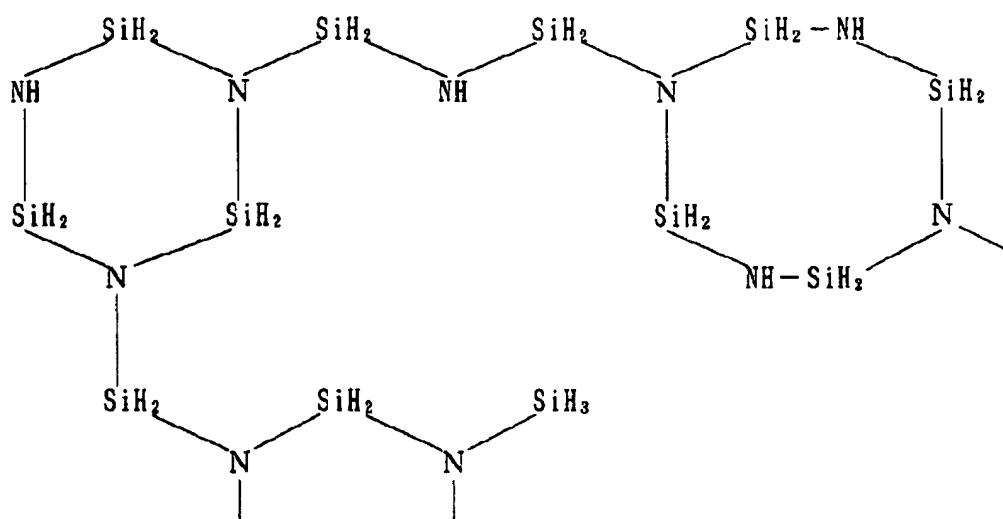
[Formula 2]



[0016] It can express with *****. An example of the structure of perhydro polysilazane is shown below.

[0017]

[Formula 3]

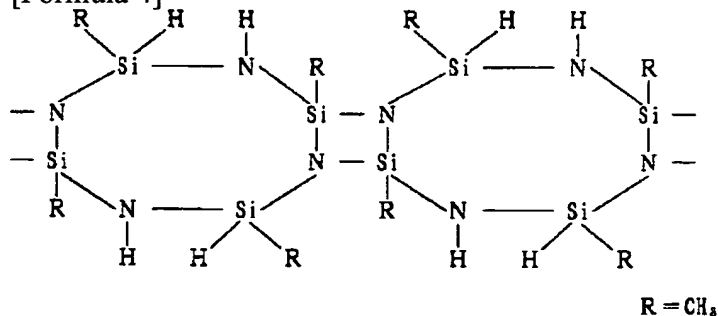


[0018] a general formula (I) -- R1 And R2 A hydrogen atom and R3 the manufacture approach of polysilazane of having a methyl group -- D.Seyferth ** -- it is reported to Polym.Prepr., Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., 25, and 10 (1984). A repeat unit is the linear polymer and the annular polymer of $-(\text{SiH}_2\text{NCH}_3)-$, and, as for the polysilazane obtained by this approach, neither has the structure of cross linkage. a general formula (I) -- R1 And R3 A hydrogen atom and R2 the manufacturing method of the polyorgano (hydronalium) silazane which has an organic radical -- D.Seyferth ** -- it is reported to Polym.Prepr., Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., 25, 10 (1984), JP,61-89230,A, and a 62-156135 official report. The thing and X (R3 SiH₂NH) to which $-(\text{R}_2\text{SiH}_2\text{NH})-$ is repeated in the polysilazane obtained by these approaches, and polymerization degree mainly has the cyclic structure of 3-5 as a unit in it Some which have the chain structure and cyclic structure in coincidence are in the intramolecular shown with the chemical formula of $[(\text{R}_2\text{SiH}_2\text{N})_{1.5}\text{X}]_n$ ($0.4 < x < 1$).

[0019] It is R1 at a general formula (I). A hydrogen atom and R2 And R3 The polysilazane which has an organic radical, and R1 And R2 An organic radical and R3 What has a hydrogen atom repeats $-(\text{R}_1\text{R}_2\text{SiNR}_3)-$, and polymerization degree mainly has the cyclic structure of 3-5 as a unit. Although the polysilazane to be used has the main frame which consists of a unit expressed with the above-mentioned general formula (I), when the unit expressed with a general formula (I) may circularize so that clearly [the above], the annular part serves as an end group in that case and such circularization is not carried out, the end of the main frame is R1, R2, and R3. They can be the same radical or hydrogen. the inside of a polyorgano (hydronalium) silazane -- D.Seyferth ** -- Communication of Am.Cer.Soc., C-132, and July 1984. Some which have the structure of cross linkage are in intramolecular which is reported. An example is shown below.

[0020]

[Formula 4]

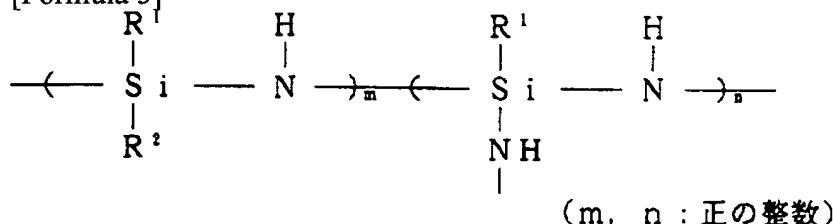


[0021] Moreover, polysilazane $(\text{R}_1\text{Si}(\text{NH})\text{X})$ which has the structure of cross linkage obtained by the ammonolysis of R_1SiX_3 (X: halogen) which is reported to JP,49-69717,A or R_1SiX_3 And R_2SiX_2 The polysilazane which has the following structure acquired by ** ammonolysis can also be used as a

start ingredient.

[0022]

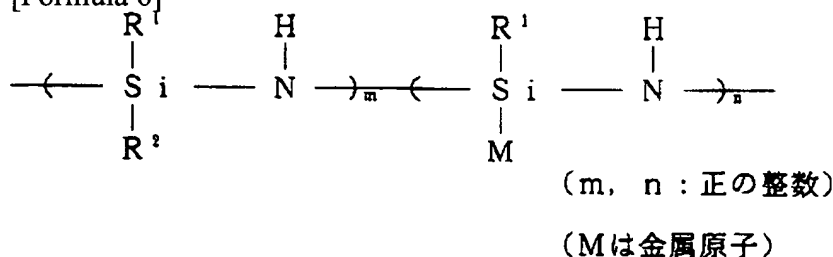
[Formula 5]



[0023] Moreover, the PORIME taro silazane which contains a metal atom as a polysilazane denaturation object like the following structure (M which is the metal atom of a side chain may be constructing the bridge among a formula) can also be used as a start ingredient.

[0024]

[Formula 6]



[0025] in addition, a repeat unit which is reported to JP,62-195024,A -- [(SiH₂)_n (NH)_m] and [(SiH₂)_r O] (among these formulas) n, m, and r -- respectively -- 1, 2, or 3 -- it is -- the Pori Shiroki Southern to which it is expressed -- The PORIBORO silazane excellent in the thermal resistance which a boron compound is made to react to polysilazane which is reported to JP,2-84437,A, and is manufactured, JP,63-81122,A, 63-191832, the PORIME taro silazane that polysilazane and a metal alkoxide which are reported to JP,2-77427,A are made to react, and is manufactured, JP,1-138108,A, 1-138107, 1-203429, Make molecular weight which is reported to 1-203430, 4-63833, and a 3-320167 official report increase, or (Front 4 persons of the above-mentioned official report), The inorganic silazane high polymer and reforming polysilazane which raised hydrolysis-proof nature (back 2 persons), JP,2-175726,A, 5-86200, 5-331293, Copolymerization polysilazane advantageous to thick-film-izing which introduced the organic component into polysilazane which is reported to the 3-31326 official report, JP,5-238827,A, 6-122852, 6-299188, The construction to metals which added or added the catalyst compound for promoting ceramics-ization to polysilazane which is reported to 6-306329, 6-240208, and a 7-196986 official report, such as plastics and aluminum, is possible. The low-temperature ceramics-ized polysilazane ceramics-ized more at low temperature can be used similarly.

[0026] Setting to this invention, especially suitable polysilazane is mainly following general formula (II):-(SiR₄ 1.5 (NR₅))_n-. (II)

(-- R₄ and R₅ express independently the radical whose part linking directly to silicon or nitrogen is carbon, an alkyl silyl radical, an alkylamino radical, or an alkoxy group among an upper type except a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, aryl groups, and these radicals, respectively, and n is the integer of arbitration here.) -- the number average molecular weight 100-100,000 containing the frame expressed -- it is polysilazane of 300-10,000 preferably. The most suitable polysilazane is the inside of a formula (II), and R₄. It is a methyl group and is R₅. The inside of the poly methyl silazane which is hydrogen, or a formula (II), and R₄ It is the polyphenyl silazane whose R₅ it is a phenyl group and is hydrogen. It sets to the ammonolysis at the time of compounding usual polysilazane, and such polysilazane is R₄ SiCl₃ to a start raw material. It is easily obtained by using it. namely, the poly methyl silazane -- CH₃ SiCl₃ from -- a polyphenyl silazane -- C₆ H₅ SiCl₃ from -- it is obtained, respectively. Please refer to JP,63-16325,B by these people about the ammonolysis at the time

of compounding polysilazane, for example.

[0027] this invention -- setting -- as a suitable polysilazane denaturation object -- being main -- repeating -- as a unit $-(RSiN_3)-$, $-(RSiN_2O)-$, $-(RSiNO_2)-$, and $-(RSiO_3)-$ the polyorgano SHIROKI Southern of the number average molecular weight 300-100,000 containing [the inside of a formula and R are an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkylamino radical, or an alkyl silyl radical] is mentioned. Such polyorgano SHIROKI Southern is general formula $R_n SiX_{4-n}$. The organic halo silane shown by [R is an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkylamino radical, or an alkyl silyl radical among a formula, and X is a halogen atom, and n is 1 or 2] can be manufactured by making it react with ammonia and water. Since such polyorgano SHIROKI Southern can obtain the baking film in which a low dielectric constant is shown even when it processes at an elevated temperature, it is useful especially as a precursor of an interlayer insulation film.

Moreover, in the case of polyorgano SHIROKI Southern, by changing the oxygen content contained in a principal chain, the specific inductive capacity of the baking film can be controlled and there is also an advantage that desired specific inductive capacity can be obtained easily. Please refer to the Japanese-Patent-Application-No. No. 528633 [ten to] specification by these people about the detail of such polyorgano SHIROKI Southern and its manufacture approach.

[0028] The photosensitive polysilazane constituent by this invention contains a photo-oxide generating agent. A photo-oxide generating agent is indirectly made an excitation state by the exposure of the light in the wavelength region where the sensitizing dye is excited, when using sensitizing dye directly by the exposure of the light in the sensitization wavelength region of the proper. Si-N association of polysilazane cleaves by the photo-oxide generating agent used as an excitation state, and it is thought that silanol (Si-OH) association generates by [with the moisture in an ambient atmosphere] reacting through the condition of a dangling bond. Since the silanol is meltable to the below-mentioned developer, dissolution removal only of the optical exposure part of the paint film of a photosensitive polysilazane constituent is carried out, and patterning of a positive type is attained.

[0029] The photo-oxide generating agent concerned can be a peroxide. As an example of the photo-oxide generating agent of a peroxide system, 3, 3', 4, a 4'-tetrapod (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone, t-butylperoxy benzoate, methyl-ethyl-ketone peroxide, Cyclohexanone peroxide, methylcyclohexanone peroxide, Methyl acetoacetate peroxide, acetylacetone peroxide, The 1 and 1-screws (t-hexyl peroxy) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, The 1 and 1-screw (t-hexyl peroxy) cyclohexane, 1, and 1-screws (t-butylperoxy) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, G t-butylperoxy-2-methylcyclohexane, 1, and 1-screw (t-butylperoxy) cyclohexane, 1 and 1-screw (t-butylperoxy) cyclo dodecane, 2, and 2-screw (t-butylperoxy) butane, n-butyl 4 and 4-screw (t-butylperoxy) valerate, 2 and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxy cyclohexyl) propane, p-menthonaphtene hydroperoxide, a diisopropylbenzene hydroperoxide, 1, 1, 3, and 3-tetramethylbutyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, t-hexyl hydroperoxide, tert butylhydroperoxide, alpha and alpha'-screw (t-butylperoxy) diisopropylbenzene, Dicumyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (t-butylperoxy) hexane, t-butyl cumyl peroxide, G t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (t-butylperoxy) hexyne -3, isobutyryl peroxide, 3, 5, and 5-trimethylhexanoylperoxide, octanoyl peroxide, Lauroyl peroxide, stearoyl peroxide, succinic-acid peroxide, m-toluoyl benzoyl peroxide, benzoyl peroxide, G n-propyl peroxi dicarbonate, diisopropyl peroxi dicarbonate, Screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxi dicarbonate, G 2-ethoxyethyl peroxi dicarbonate, G 2-ethylhexyl peroxi dicarbonate, G 3-methoxy butylperoxy dicarbonate, II (3-methyl-3-methoxy butyl) peroxi dicarbonate, alpha and alpha'-screw (neo decanoyl peroxy) diisopropylbenzene, Cumyl peroxy neo decanoate, 1, 1 and 3, 3-tetramethylbutylperoxy neo decanoate, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy neo decanoate, t-hexyl peroxy neo decanoate, t-butylperoxy neo decanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-butylperoxy pivalate, 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxy-2-ethylhexanoate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (2-ethyl hexa noil peroxy) hexane, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy iso butyrate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, t-butylperoxy maleic acid, t-butylperoxy 3, 5, and 5-trimethyl hexanoate, t-butylperoxy laurate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-(m-toluoyl peroxy) hexane, t-butylperoxy isopropyl mono-

carbonate, t-butylperoxy 2-ethylhexyl mono-carbonate, t-hexyl peroxy benzoate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (benzoyl peroxy) hexane, t-butylperoxy acetate, t-butylperoxy-m-toluoyl benzoate, Screw (t-butylperoxy) isophthalate, t-butylperoxy allyl compound mono-carbonate, t-butyl trimethylsilyl peroxide, 2, 3-dimethyl -2, 3-diphenyl butane, 1, and 3-JI (t-butylperoxy carbonyl) benzene etc. is mentioned.

[0030] The photo-oxide generating agent concerned can also be a naphthoquinonediazide sulfonate or nitrobenzyl ester. As an example of the photo-oxide generating agent of a naphthoquinonediazide sulfonate system 1,2-naphthoquinone-(2)-diazido-5-sulfonic-acid chloride, 1,2-naphthoquinone-(2)-diazido-4-sulfonic-acid chloride, 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone and 6-diazo - 5, ester with a 6-dihydro-5-oxo--naphthalene-1-sulfonic acid (monochrome - Tori), A 2, 3, 4, and 4'-trihydroxy benzophenone and 6-diazo - Ester (monochrome - Tori) with 5 and a 6-dihydro-5-oxo--naphthalene-1-sulfonic acid etc. is mentioned. As an example of the photo-oxide generating agent of a nitrobenzyl ester system, nitrobenzyl tosylate, dinitro benzyl tosylate, nitrobenzyl chloride, dinitro benzyl chloride, nitrobenzyl bromide, dinitro benzyl bromide, nitrobenzyl acetate, dinitro benzyl acetate, nitrobenzyl TORIKURORO acetate, nitrobenzyl trifluoroacetate, etc. are mentioned. Benzoin tosylate is also useful as other photo-oxide generating agents. It can also be used combining these photo-oxide generating agents if needed.

[0031] Generally the photosensitive polysilazane constituent by this invention contains the above-mentioned photo-oxide generating agent in 0.05 - 50% of the weight of an amount to polysilazane weight according to the class and application. If there are few contents of a photo-oxide generating agent than 0.05 % of the weight, a decomposition reaction rate will become very slow, and if it increases more than 50 % of the weight on the contrary, the precise film which is the description of the polysilazane origin will become difficult to get. As for a photo-oxide generating agent, it is desirable to be more preferably contained in 1 - 20% of the weight of an amount 0.1 to 20% of the weight to polysilazane weight.

[0032] Preparation of the photosensitive polysilazane constituent by this invention is performed by adding the above-mentioned photo-oxide generating agent to polysilazane. It is desirable to mix, while it is desirable to mix a photo-oxide generating agent to homogeneity and it fully stirs polysilazane and a photo-oxide generating agent for that purpose, or to mix, after melting and diluting each to the below-mentioned solvent. It is desirable to mix especially, after melting this to a solvent on the occasion of mixing, when a photo-oxide generating agent is a solid-state. There is especially no limit in the temperature and the pressure at the time of addition, and it can add under a room temperature and atmospheric pressure. however, under the environment which does not contain the sensitization wavelength of the photo-oxide generating agent to be used, it comes out and a dark place and working are preferably desirable until it results in the below-mentioned development process from the time of the addition so that a photo-oxide generating agent may not be excited.

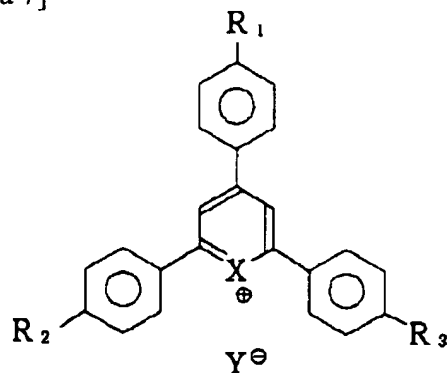
[0033] It may be advantageous if sensitizing dye is mixed to the photosensitive polysilazane constituent by this invention. Depending on a photo-oxide generating agent, there are 3, 3', and what has the wavelength region shorter than about 330nm like 4 and a 4'-tetrapod (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone where itself is excited, for example. In performing an optical exposure using excimer lasers, such as a KrF system (248nm) and an ArF system (193nm), since a photo-oxide generating agent is excited directly, sensitizing dye does not have the need. However, when using the cheap light sources, such as a high pressure mercury vapor lamp (360-430nm), a photo-oxide generating agent can be indirectly excited by combining the sensitizing dye excited in the wavelength region concerned. Thus, patterning using the cheap light source in ordinary use of the photosensitive polysilazane constituent of this invention becomes possible by combining sensitizing dye.

[0034] As sensitizing dye which can be used for the photosensitive polysilazane constituent of this invention, a coumarin, keto coumarins and those derivatives, thio pyrylium salt, etc. specifically p-screw (o-methyl styryl) benzene, 7-dimethylamino-4-methyl quinolone -2, a 7-amino-4-methyl coumarin, 4, a 6-dimethyl-7-ethylamino coumarin, 2 -(p-dimethylaminostyryl)- Pyridyl methyl iodide, 7-diethylamino coumarin, a 7-diethylamino-4-methyl coumarin, 2, 3, 5, 6-1H, 9, 9a, a 4H-tetrahydro-8-methyl kino

RIJINO-<1-gh> coumarin, A 7-diethylamino-4-trifluoromethyl coumarin, a 7-dimethylamino-4-trifluoromethyl coumarin, 9, 9a, a 7-amino-4-trifluoromethyl coumarin, 2, 3 and 5, 6-1H, and 4H-tetrahydro kino RIJINO-<1-gh> coumarin, A 7-ethylamino-6-methyl-4-trifluoromethyl coumarin, A 7-ethylamino-4-trifluoromethyl coumarin, 2, 3 and 5, 6-1H, 9, 9a, a 4H-tetrahydro-9-KARUBO ethoxy kino RIJINO-<1-gh> coumarin, 3-(2'-N-methyl benzimidazolyl)-7-N and N-diethylamino coumarin, An N-methyl-4-trifluoromethyl piperidino-<3 and 2-g> coumarin, 2 -(p-dimethylaminostyryl)-Benzothiazolyl ethyl iodide, 3-(2'-benzimidazolyl)-7-N and N-diethylamino coumarin, 3-(2'-benzothiazolyl)-7-N, and N-diethylamino coumarin, the pyrylium salt expressed with a bottom type to a list, and thio pyrylium salt are mentioned.

[0035]

[Formula 7]



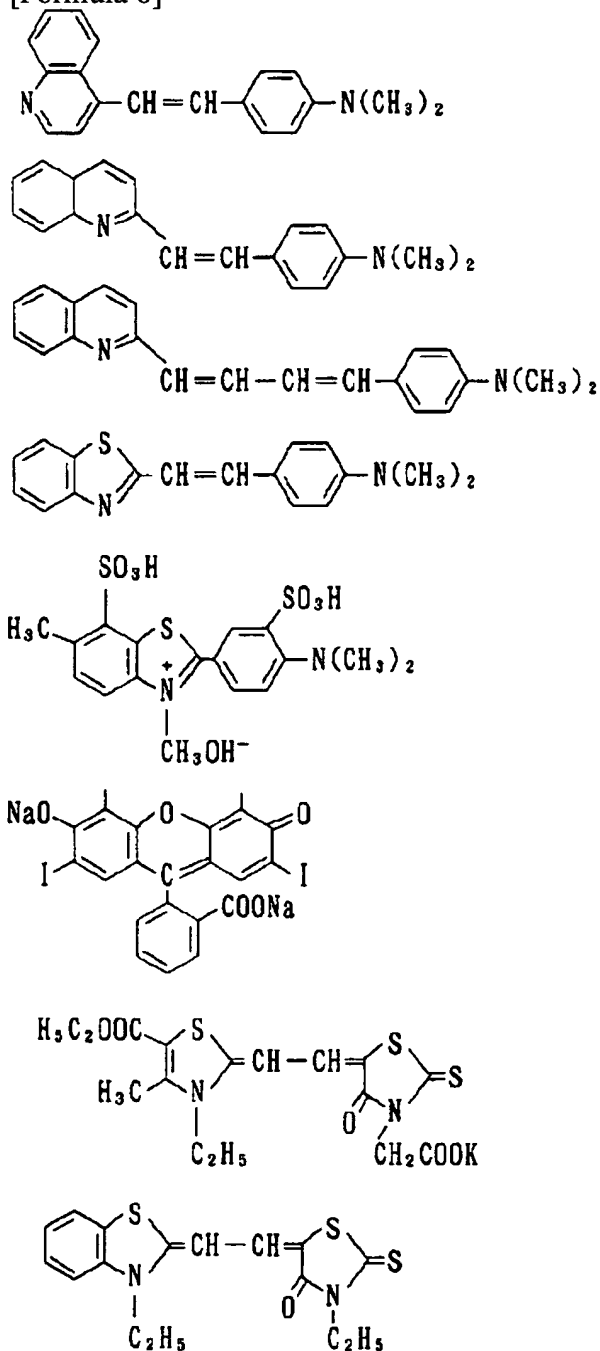
X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	C10 ₂
O	OC ₄ H ₉	H	H	SbF ₆

[0036] The following compounds are mentioned as an example of still more nearly another sensitizing

dye.

[0037]

[Formula 8]



[0038] Especially suitable sensitizing dye is a 7-diethylamino-4-methyl coumarin and a 7-diethylamino-4-trifluoromethyl coumarin. What is necessary is just to make the above-mentioned sensitizing dye contain in 1 - 20% of the weight of an amount preferably 0.05 to 50% of the weight generally to polysilazane weight among the photosensitive polysilazane constituent by this invention, when combining sensitizing dye.

[0039] When sensitizing dye is mixed to the photosensitive polysilazane constituent by this invention, the coat obtained may color. Since it removes the resist concerned after termination of desired patterning processing in using the constituent concerned as a photoresist, coloring of a resist does not almost pose a problem. However, when using it, without removing the coat containing sensitizing dye after patterning

when manufacturing the interlayer insulation film by which patterning was carried out using the constituent of this invention, it may be required for the coat after baking to be transparent to the light. Even in such a case, it is able for the photo-oxide generating agent contained in the constituent of this invention to disassemble sensitizing dye at the time of coat baking, and to carry out the rarefaction of the coat at it. Furthermore, although it does not participate in the photoreaction directly, a much more transparent coat can be obtained by adding separately the oxidation catalyst which makes sensitizing dye disassemble at the time of coat baking to the constituent of this invention. As an example of such an oxidation catalyst, metaled organic compounds, particles, etc., such as propionic-acid palladium, acetic-acid palladium, acetylacetonato platinum, ethyl acetato platinum, a palladium particle, and a platinum particle, are mentioned. What is necessary is just to make it contain in 0.1 - 5% of the weight of an amount preferably 0.05 to 10% of the weight generally to polysilazane weight among the photosensitive polysilazane constituent by this invention, when adding an oxidation catalyst. Moreover, unnecessary coloring matter is disassembled and decolorized by adding such an oxidation catalyst, and also ceramics-ization of polysilazane can also be promoted.

[0040] The polysilazane constituent which was excellent in thermal resistance, insulation, and a degree of hardness, and fitted production of a color filter with a good pattern precision or a black matrix can be obtained by adding a pigment to the above-mentioned photosensitive polysilazane constituent as another mode of this invention. Even if the pigment itself is conductivity, the color filter and black matrix which are acquired from the photosensitive polysilazane constituent containing the pigment by this invention serve as an insulator as a color filter or a black matrix, while oxygen is intercepted and they are excellent in thermal resistance (oxidation resistance in an elevated temperature), since the pigment is distributed in the silica system ceramics. Moreover, since the degree of hardness is high compared with common organic film, such as an acrylic and polyimide, the workability (membranous deposition, wiring attachment, bonding activity) in the front face of a color filter or a black matrix becomes good, and the silica system ceramic film can raise the yield. Furthermore, the amount of degasifying generated from the ceramic film at the time of heating also becomes less than the amount of degasifying generated from the common organic film very much.

[0041] As an example of the pigment which can be added to the photosensitive polysilazane constituent of this invention, graphite, carbon black, black titanium oxide, ferrous oxide, copper chromium system black, **** manganese system black, cobalt iron chromium system black, etc. are mentioned. Generally a pigment addition is 10 - 500 % of the weight preferably 0.05 to 1000% of the weight to polysilazane weight. When using a pigment, preparation of the photosensitive polysilazane constituent which added the pigment by this invention is performed by adding a pigment to polysilazane at the above-mentioned photo-oxide generating agent, the above-mentioned sensitizing dye, and/or the above-mentioned oxidation catalyst list. It is desirable to mix, while it is desirable to mix both to homogeneity and it fully stirs for that purpose at the time of addition although especially addition sequence is not a problem, or to mix, after making the below-mentioned solvent melt or distribute a photo-oxide generating agent, the above-mentioned sensitizing dye, and/or the above-mentioned oxidation catalyst and diluting.

[0042] In using a solvent, benzene, toluene, a xylene, ethylbenzene, Aromatic compound; cyclohexane; cyclohexene; decahydronaphthalene; dipentenes, such as diethylbenzene, trimethyl benzene, and triethyl benzene; N pentane, i-pentane, n-hexane, i-hexane, n-heptane, i-heptane, N-octane, i-octane, n-nonane, i-nonane, n-Deccan, saturated hydrocarbon compound [, such as i-Deccan,]; -- ethylcyclohexane; -- methylcyclohexane; -- p-menthonaphtene; -- dipropyl ether -- ether [, such as dibutyl ether,]; -- ketones [, such as methyl isobutyl ketone (MIBK)]; -- it is desirable to use ester, such as butyl acetate, cyclohexyl acetate, and butyl stearate. When using these solvents, in order to adjust the solubility of polysilazane, and the vapor rate of a solvent, two or more kinds of solvents may be mixed.

[0043] Since it changes with the average molecular weight of the polysilazane which it is chosen and is used, molecular weight distribution, and its structures so that workability may become good by the coating approach adopted behind, the amount of the solvent used (comparatively) is freely mixable suitably. However, it is desirable to make polysilazane concentration into 0.1 - 40 % of the weight more suitably 0.1 to 50% of the weight in consideration of the stability and manufacture effectiveness of

polysilazane.

[0044] Moreover, a suitable bulking agent and/or a suitable extending agent can be added to the photosensitive polysilazane constituent by this invention if needed. As an example of a bulking agent, the fines of non-oxide system inorganic substances, such as oxide system inorganic substances including a silica, an alumina, a zirconia, and a mica or silicon carbide, and silicon nitride, etc. are mentioned. Moreover, depending on an application, addition of metal powder, such as aluminum, zinc, and copper, is also possible. these bulking agents are independent in the thing of various configurations, such as the shape of needlelike (a whisker is included.), a grain, and a scale, -- or two or more sorts can be mixed and it can use. Moreover, as for the magnitude of the particle of these bulking agents, it is desirable that it is smaller than thickness applicable at once. Moreover, the addition of a bulking agent is the range of 0.05 weight sections - 10 weight section to the polysilazane 1 weight section, and especially a desirable addition is the range of 0.2 weight section - 3 weight section. Various pigments, a leveling agent, a defoaming agent, an antistatic agent, an ultraviolet ray absorbent, pH regulator, a dispersant, a surface treatment agent, a plasticizer, a dryer, and an antisagging agent may be added to the photosensitive polysilazane constituent of this invention if needed.

[0045] According to this invention, the approach of forming the silica system ceramic film patternized using the above-mentioned photosensitive polysilazane constituent is also offered. That is, the approach of this invention changes including the process which forms the paint film of the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent, the process which irradiates light in the shape of a pattern at said paint film, and the process which carries out dissolution removal of the part by which said paint film was irradiated.

[0046] Formation of the paint film of the photosensitive polysilazane constituent by this invention can adopt the approach of the general method of application, i.e., immersion, roll coating, bar coating, brush coating, spray coating, flow coating, a spin coat, etc., and can be performed on suitable substrates, such as a silicon substrate and a glass substrate. Moreover, gravure spreading is also possible when a base material is a film. The desiccation process of a paint film can also be independently established by request. A paint film can be made into desired thickness 1 time or by applying repeatedly twice or more if needed. Although desired thickness changes with applications, in the case of a photoresist, in the case of 0.05-2 micrometers and an interlayer insulation film, 0.3-3 etc. micrometers etc. becomes with a standard, for example in the case of 0.5-4 micrometers, a color filter, or a black matrix.

[0047] After forming the paint film of the photosensitive polysilazane constituent of this invention, in order to dry this paint film and to decrease the subsequent amount of degasifying, it is desirable to prebake this paint film (heat-treatment). Generally, 40-200 degrees C, a prebaking process is 60-120 degrees C in temperature, and for 10 - 180 seconds, when based on a hot plate, when being preferably based on clean oven for 30 - 90 seconds, it can be preferably carried out for 5 - 15 minutes for 1 - 30 minutes.

[0048] After forming the paint film of the photosensitive polysilazane constituent of this invention and carrying out prebaking processing if needed, light is irradiated in the shape of a pattern at this paint film. As such the light source, a high pressure mercury vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a metal halide lamp, an excimer laser, etc. can be used. It is common to use 360-430nm light (high pressure mercury vapor lamp) except for micro-machining like a semi-conductor as an exposure light. Especially, in the case of a liquid crystal display, 430nm light is used in many cases. In such a case, when sensitizing dye is combined with the photosensitive polysilazane constituent of this invention, an advantageous thing is as having mentioned above. although exposure luminous energy is based also on the light source or expected thickness -- general -- 5 - 4000 mj/cm² -- desirable -- 10 - 2000 mj/cm² ** - - it carries out. This energy is 5 mj/cm². If low, polysilazane will not fully decompose, but they are 4000 mj/cm² on the contrary. If high, it may become the excess of exposure and generating of halation may be caused.

[0049] It is common knowledge, if it is this contractor about such a photo mask that what is necessary is just to use a common photo mask in order to irradiate in the shape of a pattern. Generally a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air) and the ambient atmosphere which carried out

enrichment of the oxygen content nitrogen-gas-atmosphere environment, then in order to promote decomposition of polysilazane although it was good may be used for the environment in the case of an exposure.

[0050] In the exposure part of the photosensitive polysilazane constituent which received the exposure in the shape of a pattern, Si-N association of polysilazane cleaves, through the condition of a dangling bond, by [with the moisture in an ambient atmosphere] reacting, silanol (Si-OH) association generates and polysilazane decomposes. in order to promote generation of this silanol association -- the polysilazane constituent after exposure -- water -- pure water may be contacted preferably. By developing the paint film after an exposure, the exposure part of a photosensitive polysilazane constituent is removed, an unexposed part remains on a substrate, and a pattern (positive type) is formed. Since the polysilazane which remains is hardly swollen in the below-mentioned developer, the pattern of the polysilazane by which decomposition removal is carried out with the pattern of exposure light is nearly completely in agreement, and a good pattern precision (resolution) is acquired.

[0051] On the occasion of removal of the exposure part of a photosensitive polysilazane constituent, i.e., development, an alkali water solution can be used as a developer. As such an alkali water solution, water solutions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), a specific silicate, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, are mentioned. It is convenient if you use about 2% of TMAH water solution which is an alkali developer of an industry standard in the development in this invention. Although the time amount which development takes is based also on thickness or a solvent, generally it is 0.5 - 3 minutes preferably for 0.1 to 5 minutes. Moreover, generally 20-50 degrees C of development temperature are 20-30 degrees C preferably.

[0052] The exposure part of a photosensitive polysilazane constituent is removed by development, and patterning is completed. The patternized polysilazane film can be used as a photoresist with chemistry resistance strong as it is. Since the photoresist by this invention is a positive type, its resolution is high and, moreover, it turns into a high photoresist of dry etching-proof nature. Since oxygen-proof plasma nature is high, especially the photoresist by this invention is very useful as alternate material of the silicon content resist in the two-layer resist method. After etching a lower layer or a substrate by using the photoresist by this invention as a protective coat, the photoresist used as no more use is removed. What is necessary is just to carry out dissolution removal of the polysilazane at removal of the photoresist of this invention using an above-mentioned polysilazane solvent.

[0053] What is necessary is just to make it convert into the silica system ceramic coat excellent in high thermal resistance, a low dielectric constant, transparency, etc. by long-duration-leaving it or calcinating, when using it, making the polysilazane film patternized by this invention remain as an interlayer insulation film etc. What is necessary is just to leave it one day or more in a perimeter ambient atmosphere (the inside of atmospheric air, room temperature) for a long time, for example generally, when leaving the polysilazane film after development. Moreover, in calcinating, although based also on the thermal resistance of the class of polysilazane to be used, a substrate, electronic parts, etc., etc., generally it makes more preferably 50-1000 degrees C of 100-1000 degrees C of burning temperature into 150 degrees C - 450 degrees C. Generally firing time is preferably made into 10 minutes or more 5 minutes or more. Generally, although it is good, the ambient atmosphere which carried out enrichment of an oxygen content and/or the steam partial pressure a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air), then in order to promote oxidation of polysilazane may be used for a firing environments. Thus, the obtained silica system ceramic coat can show the dielectric constant of 3.3 less than, and more than the resistivity cm of 1013ohms depending on five or less dielectric constant and the case.

[0054] Since patterning of the polysilazane can be carried out at a direct photolithography process according to this invention, the photoresist conventional at the patterning process of ceramic film, such as an insulator layer, becomes unnecessary, and simplification of a process is attained. Namely, spreading/baking process for forming an insulator layer on (1) substrate in a conventional method, as shown in drawing 1, (2) Spreading/prebaking process for forming a resist on an insulator layer, (3) Although the mask alignment / exposure process exposed in the shape of a pattern through a photo

mask, the development / postbake process of (4) resists, the etching process of (5) insulator layers, and (6) resist-ashing processes are required. The process which according to this invention applies (1) polysilazane as shown in drawing 2, (2) It is only needing the mask alignment / exposure process, (3) development processes, and (4) baking processes which are exposed in the shape of a pattern through a photo mask, and resist spreading / prebaking process and a resist-ashing process can be skipped, and it is very advantageous.

[0055]

[Example] The following examples explain this invention further.

Photo-oxide generating agent t-butylperoxy benzoate was added 15% of the weight to the polyphenyl silazane in 20% butyl-acetate solution of an example 1 polyphenyl silazane. The spin coat (rotational frequency 1500rpm) of this solution was carried out to the silicon wafer, and the paint film was made to form. The photo mask which has a predetermined pattern after carrying out warm air desiccation of this paint film for 20 minutes at 70 degrees C is minded, and it is KrF excimer laser light with a wavelength of 248nm 100 mJ/cm² It irradiated. The paint film was immersed for 2 minutes into pure water after the exposure. Then, the pattern which the optical exposure part of a paint film dissolves a paint film in it when immersed in 2% water solution (developer) of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) for 3 minutes, and originates in it at a photo mask was formed. The precision of patterning was 0.75 micrometers or more. In order to dry the paint film after patterning further and to decrease the subsequent amount of degasifying, it heat-treated for 10 minutes at 170 degrees C among the atmospheric-air ambient atmosphere with the hot plate. The thickness of the paint film after heat-treatment was 0.45 micrometers. The silicon wafer which has this paint film by which patterning was carried out was put into Usher (oxygen plasma ashing equipment), high-frequency power (500W and 13.56MHz) was switched on by the 500mm torr (about 66.6Pa), and it exposed to the oxygen plasma for 10 minutes. Then, when a silicon wafer is taken out and the thickness of a paint film is measured, it is 0.43 micrometers, and about 96% of survival rate was shown. This shows that the photosensitive polyphenyl silazane by this invention is useful as a photoresist.

[0056] A photo-oxide generating agent 3, 3', 4, and a 4'-tetrapod (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone were added 5% of the weight to the poly methyl silazane in 15% cyclohexyl acetate solution of an example 2 poly methyl silazane. The spin coat (rotational frequency 1500rpm) of this solution was carried out to the silicon wafer, and the paint film was made to form. The photo mask which has a predetermined pattern after carrying out warm air desiccation of this paint film for 20 minutes at 70 degrees C is minded, and it is KrF excimer laser light with a wavelength of 248nm 100 mJ/cm² It irradiated. The paint film was immersed for 2 minutes into pure water after the exposure. Then, the pattern which the optical exposure part of a paint film dissolves a paint film in it when immersed in 2% water solution (developer) of TMAH for 3 minutes, and originates in it at a photo mask was formed. The precision of patterning was 0.75 micrometers or more. In order to dry the paint film after patterning further and to decrease the subsequent amount of degasifying, it heat-treated for 10 minutes at 170 degrees C among the atmospheric-air ambient atmosphere with the hot plate. The thickness of the paint film after heat-treatment was 0.51 micrometers. The silicon wafer which has this paint film by which patterning was carried out was put into Usher, high-frequency power (500W and 13.56MHz) was switched on by the 500mm torr (about 66.6Pa), and it exposed to the oxygen plasma for 10 minutes. Then, when a silicon wafer is taken out and the thickness of a paint film is measured, it is 0.48 micrometers, and about 94% of survival rate was shown. This shows that the photosensitive poly methyl silazane by this invention is useful as a photoresist.

[0057] POJIREJISUTO (the product made from TOK: OFPR-800) of the example acrylic of a comparison was applied to the silicon wafer, and about 2-micrometer paint film was made to form. This film was heat-treated for 20 minutes at 140 degrees C among the atmospheric-air ambient atmosphere with the hot plate. When this resist film was exposed to the oxygen plasma within Usher like the example 1, all film disappeared.

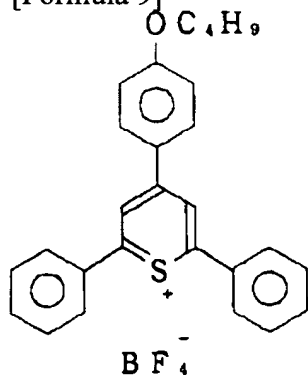
[0058] A photo-oxide generating agent 3, 3', 4, and a 4'-tetrapod (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone were added 5% of the weight to the poly methyl silazane in 15% cyclohexyl acetate solution of an

example 3 poly methyl silazane, and the sensitizing dye 7-diethylamino-4-trifluoro ethyl coumarin was further added 10% of the weight to the poly methyl silazane. The spin coat (rotational frequency 1500rpm) of this solution was carried out to the silicon wafer, and the paint film was made to form. The photo mask which has a predetermined pattern after carrying out warm air desiccation of this paint film for 10 minutes at 50 degrees C is minded, and it is the light of a high pressure mercury vapor lamp 50 mJ/cm² It irradiated. The paint film was immersed for 2 minutes into pure water after the exposure. Then, the pattern which the optical exposure part of a paint film dissolves a paint film in it when immersed in 2% water solution (developer) of TMAH for 3 minutes, and originates in it at a photo mask was formed. After carrying out preliminary baking of the paint film after patterning for 3 minutes at 150 degrees C with a hot plate, it calcinated within 300-degree C clean oven for 1 hour, and the paint film was ceramics-ized. The thickness of the baking film was 0.50 micrometers. The baking film showed resistivity 5x10¹⁴ and a dielectric constant 3.0. Moreover, 500nm showed the permeability of the baking film and it showed 99.1% by 400nm 99.9%. This shows that the photosensitive poly methyl silazane by this invention is useful also as an interlayer insulation film excellent in high insulation, a low dielectric constant, and transparency which can be patternized.

[0059] A photo-oxide generating agent alpha and alpha'-screw (t-butylperoxy) diisopropylbenzene were added 10% of the weight to the polyphenyl silazane in 40% dibutyl ether solution of an example 4 polyphenyl silazane, and the sensitizing dye thio pyrylium salt of a bottom type was further added 5% of the weight to the polyphenyl silazane.

[0060]

[Formula 9]



[0061] The spin coat (rotational frequency 1500rpm) of this solution was carried out to the silicon wafer, and the paint film was made to form. The photo mask which has a predetermined pattern after carrying out warm air desiccation of this paint film for 20 minutes at 70 degrees C is minded, and it is the light of a high pressure mercury vapor lamp 50 mJ/cm² It irradiated. The paint film was immersed for 2 minutes into pure water after the exposure. Then, the pattern which the optical exposure part of a paint film dissolves a paint film in it when immersed in 2% water solution (developer) of TMAH for 3 minutes, and originates in it at a photo mask was formed. After carrying out preliminary baking of the paint film after patterning for 3 minutes at 150 degrees C with a hot plate, it calcinated in the 400-degree C firing furnace for 1 hour, and the paint film was ceramics-ized. The thickness of the baking film was 2.5 micrometers. The baking film showed resistivity 7x10¹⁴ and a dielectric constant 2.9. Moreover, 500nm showed the permeability of the baking film and it showed 96% by 400nm 99%. This shows that the photosensitive polyphenyl silazane by this invention is useful also as an interlayer insulation film excellent in high insulation, a low dielectric constant, and transparency which can be patternized.

[0062] A photo-oxide generating agent alpha and alpha'-screw (t-butylperoxy) diisopropylbenzene were added 10% of the weight to polyphenyl SHIROKI Southern in 15% dibutyl ether solution of example 5 polyphenyl SHIROKI Southern (oxygen content is ten atoms % to Si), and sensitizing dye thio pyrylium salt was added further 5% of the weight. The spin coat (rotational frequency 1500rpm) of this solution was carried out to the silicon wafer, and the paint film was made to form. The photo mask which has a

predetermined pattern after carrying out warm air desiccation of this paint film for 3 minutes at 80 degrees C is minded, and it is the light of a high pressure mercury vapor lamp 50 mJ/cm² It irradiated. The paint film was immersed for 2 minutes into pure water after the exposure. Then, the pattern which the optical exposure part of a paint film dissolves a paint film in it when immersed in 2% water solution (developer) of TMAH for 3 minutes, and originates in it at a photo mask was formed. After carrying out preliminary baking of the paint film after patterning for 5 minutes at 170 degrees C with a hot plate, it calcinated in the 400-degree C firing furnace for 1 hour, and the paint film was ceramics-ized. The thickness of the baking film was 0.35 micrometers. The baking film showed resistivity 5×10^{14} and a dielectric constant 2.7. This shows that the photosensitive polyphenyl SHIROKI Southern by this invention is useful also as an interlayer insulation film excellent in high insulation and a low dielectric constant which can be patternized.

[0063] To 20%PGMEA (propylene-glycol-monomethyl-ether acetate) solution of an example 6 poly methyl silazane, it is 2, 3, and 4-trihydroxy benzophenone and 6-diazo. - Ester (monochrome, JI, Tori mixing) with 5 and a 6-dihydro-5-oxo--naphthalene-1-sulfonic acid was mixed 5% of the weight to the poly methyl silazane. The spin coat (3000rpm) of this solution was carried out to the silicon wafer, and the paint film was formed. This paint film was dried on the hot plate for 1 minute at 90 degrees C, and 40mJ exposure of the light of a high pressure mercury vapor lamp was carried out through the photo mask which has a predetermined pattern. After leaving it in after [an exposure] 10-minute interspace mind, when it was immersed in the TMAH water solution for 1 minute 2.38%, the optical exposure section dissolved and the pattern originating in a photo mask was obtained. After calcinating this film in 400-degree C clean oven for 30 minutes, when SEM observation was performed, patterning with a minimum line width of 0.5 micrometers has been checked.

[0064]

[Effect of the Invention] By adding a photo-oxide generating agent to polysilazane, by irradiating light in the shape of a pattern, polysilazane decomposes and, according to this invention, the polysilazane film patternized by subsequent development is obtained. The patternized polysilazane film can be used as a photoresist as it is. Since the photoresist by this invention is a positive type, its resolution is high, and moreover, oxygen-proof plasma nature becomes high rather than the resist of an organic material system. Since especially the polysilazane film by this invention has high oxygen-proof plasma nature, it is very useful as alternate material of the silicon content resist in the two-layer resist method. Moreover, the patternized silica system ceramic coat excellent in high thermal resistance suitable as an interlayer insulation film, a low dielectric constant, transparency, etc. is obtained by long-duration-leaving it or calcinating the polysilazane film patternized by this invention. By including sensitizing dye in the photosensitive polysilazane constituent of this invention, positive type patterning using the cheap light sources, such as a high-pressure mercury-vapor lamp, becomes possible. Furthermore, by including an oxidation catalyst in the constituent of this invention containing sensitizing dye, the sensitizing dye concerned can be made to disassemble at the time of coat baking after patterning, and a transparent silica system ceramic coat useful as interlayer insulation films, such as a liquid crystal display, is obtained. Moreover, by adding a pigment to the photosensitive polysilazane constituent by this invention, it excels in thermal resistance, insulation, and a degree of hardness, and the good color filter and black matrix of pattern precision can be manufactured.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the patterning process of the insulator layer by the conventional method.

[Drawing 2] It is the schematic diagram showing the patterning process of the ceramic film by this invention.

[Translation done.]